

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off n l gungsschrift  
⑩ DE 196 04 178 A 1

⑤ Int. Cl. 6:  
**A61K 7/13**  
D 06 P 1/32  
D 06 P 3/08  
// D 06 P 3/14,3/30

⑪ Aktenzeichen: 196 04 178.3  
⑫ Anmeldetag: 6. 2. 96  
⑬ Offenlegungstag: 7. 8. 97

DE 196 04 178 A 1

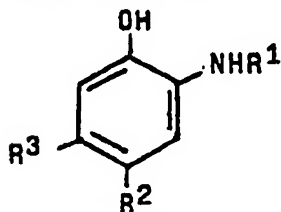
Mail

⑦ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑧ Erfinder:  
Rose, David, Dr., 40723 Hilden, DE; Meinigke, Bernd,  
Dr., 51389 Burscheid, DE; Höffkes, Horst, Dr., 40595  
Düsseldorf, DE

⑭ Oxidationsfärbemittel für Keratinfasern

⑮ Oxidationsfärbemittel, insbesondere zur Färbung menschlicher Haare, enthalten in einem kosmetischen Träger als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens eine Entwicklerverbindung vom Typ der primären aromatischen Amine mit einer zweiten, para-ständigen Amino- oder Hydroxylgruppe oder der Aminopyrimidine und wenigstens ein N-Alkylaminophenol der Formel



in der R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder Chlor sind. Mit diesen Oxidationsfärbemitteln lassen sich unter Einwirkung von Luftsauerstoff oder von Oxidationsmitteln intensive dunkle bis tief rotbraune Färbungen erhalten.

DE 196 04 178 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte konventionelle Entwickler vom Para-Typ und ein N-Alkylamino-phenol enthalten.

Für das Färben von Keratinfasern wie z. B. Wolle, Pelze und Federn, insbesondere aber für menschliche Haare, spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle.

Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Amino- oder Hydroxylgruppe, ferner Aminopyrimidine, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate oder 4-Aminopyrazolonderivate eingesetzt. Als sogenannte Kupplerverbindungen werden z. B. m-Phenylendiamine, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet. Typische Entwicklerverbindungen können aber auch mit anderen Entwicklerverbindungen unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln zur Kupplung und zur Ausbildung modifizierter Oxidationsfarben gebracht werden.

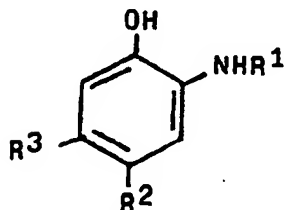
Gute Oxidationshaarfärbestoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Diese Farbnuancen müssen gegen die Einwirkung von Wärme, Licht und Chemikalien, z. B. gegen die bei der Kaltwellenbehandlung des Haares verwendeten Reduktionsmittel eine ausreichende Stabilität aufweisen. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben, und sie sollen vor allem in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Insbesondere die Ausbildung schwarzer und intensiv rotbrauner Farbnuancen ist mit den zur Zeit in Oxidationshaarfärbemitteln gebräuchlichen Kupplern, insbesondere mit solchen, die mit Entwicklern vom Typ der p-Phenylendiamin- und p-Aminophenol-Verbindungen und mit Aminopyrimidinen kuppeln, nur sehr unbefriedigend.

Die Verwendung von o-Aminophenolen als Oxidationsfarbstoffvorprodukte ist z. B. aus DE-AS 10 95 993 bekannt. In DE-A-29 13 777 sind Haarfärbemittel mit N(2-Hydroxyethyl-o-Aminophenol beschrieben. Diese bekannten Oxidationsfärbemittel erzeugen jedoch nur wenig intensive graue Färbungen.

Es wurde nun gefunden, daß besonders intensive dunkle bis tief rotbraune Farbnuancen erhalten werden, wenn man ganz bestimmte N-alkylsubstituierte o-Aminophenole als Oxidationsfarbstoffvorprodukt zusammen mit üblichen Entwicklerverbindungen vom Para-Typ zur Kupplung bringt.

Gegenstand der Erfindung sind Oxidationsfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens eine Entwicklerverbindung vom Typ der primären aromatischen Amine mit einer zweiten para-ständigen Amino- oder Hydroxylgruppe oder der Aminopyrimidine und wenigstens ein N-Alkyl-2-aminophenol der Formel I



(I),

in der R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R² und R³ Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder Chlor sind, enthalten. Das N-Alkyl-2-aminophenol übernimmt dabei die Rolle des Kupplers. Es weist aber auch selbst Entwicklereigenschaften auf so daß die resultierende Nuance wohl als Ergebnis aus der Selbstkupplung der Entwicklerverbindungen und der Kupplung mit dem N-Alkyl-2-aminophenol anzusehen ist.

Die N-Alkyl-2-aminophenole kuppeln zwar mit einer Vielzahl von Entwicklerverbindungen, besonders tiefe und echte Schwarz- und Brauntöne erhält man jedoch mit Entwicklerkomponenten vom Typ der primären aromatischen Amine mit einer zweiten, para-ständigen Amino- oder Hydroxylgruppe oder vom Typ der Aminopyrimidine. Als solche können alle für diesen Zweck bekannten p-Phenylendiamine und p-Aminophenole eingesetzt werden. Als Aminopyrimidine eignen sich z. B. das 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin sowie das 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin oder das 2,4,5-Triamino-6-hydroxypyrimidin.

Besonders erwünschte Farbnuancen mit guten Echtheitseigenschaften werden erhalten, wenn die Entwicklerkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 2,5-Diaminophenylethanol und Gemischen davon mit anderen bekannten Entwicklerkomponenten.

Die N-Alkyl-2-aminophenole sind literaturbekannte Verbindungen bzw. lassen sich nach literaturbekannten Verfahren synthetisieren. Die Herstellung des N-Methyl-2-aminophenols durch Oxidation von N-Methylanilin ist z. B. in J. Chem. Soc. (1958), 4198 beschrieben.

Ein weitere Synthesemöglichkeit ist die reduktive Spaltung von entsprechend substituierten Benzoxazolen. Als Beispiel wird die Synthese des N-Ethyl-2-amino-4,5-dimethylphenols aus 2,5,6-Trimethylbenzoxazol durch Umsetzung mit Na-Borhydrid beschrieben.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Entwicklerverbindungen und die N-Alkyl-2-aminophenole können entweder in freier Form oder in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden, z. B. als Hydrochloride,

Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate.

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel eignen sich zum Färben von Keratinfasern, also von Wolle, Pelze, Fellen und Federn, insbesondere aber zur Färbung von menschlichen Haaren. Für diesen Zweck müssen die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten Träger eingebracht werden. Der Träger kann pulverförmig oder flüssig sein.

Flüssige Träger sind normalerweise wäßrige Zubereitungen, z. B. Cremes, Gele oder Pasten, die geeignete Hilfsmittel enthalten, um auch nach dem Zusatz von Oxidationsmitteln, z. B. von wäßrigen Lösungen des Wasserstoffperoxids, noch eine Viskosität aufzuweisen, die eine Verteilung des Oxidationsfärbemittels auf dem Haar ermöglicht, ohne daß es von der Faser abläuft und die Kopfhaut anfärbt.

Pulverförmige Träger werden zur Herstellung pulverförmiger, weitgehend wasserfreier Zubereitungen eingesetzt, die vor der Anwendung mit Wasser und/oder mit wäßrigen Oxidationsmitteln zu pastösen oder cremeartigen Färb Zubereitungen angemischt werden.

Die Träger enthalten üblicherweise

- Netz- und Emulgiermittel, z. B. anionische, nichtionische, ampholytische oder zwitterionische Tenside. Als solche eignen sich z. B. Seifen, Fettalkoholsulfate, Alkansulfate,  $\alpha$ -Olefin sulfonate, Fettalkoholethersulfate, Alkylglycoside, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride oder an Fettsäurealkanamide,
- Verdickungsmittel, z. B. wasserlösliche Polymere wie Polyacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, natürliche Gummi, z. B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gum, Johannisbrotkernmehl, Polysaccharide wie z. B. Stärke, Dextrin, Biopolymere wie Xanthan-Gum oder Succinoglucon, modifizierte Polysaccharide wie z. B. Methylcellulose, Carboxymethylstärke, Hydroxypropyl-Guar oder auch Schichtsilicate (Tone), verdickende Kieselsäuren,
- emulgierbare Fettstoffe wie z. B. Fettalkohole oder Fettsäurepartialglyceride, Paraffine oder Wachse,
- Antioxidantien zur Stabilisierung, z. B. Natriumsulfit oder Ascorbinsäure,
- Hilfsmittel zur Verbesserung der haarkosmetischen Eigenschaften wie z. B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate sowie
- Komplexbildner, Duftstoffe, pH-Puffersubstanzen, z. B. Ammoniak/ $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Ein besonders bevorzugter Träger ist z. B. eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 bis 25 Gew.-% eines emulgierbaren Fettstoffes und 0,5 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, ampholytischen oder zwitterionischen Tenside. Ein anderer sehr brauchbarer Träger ist z. B. ein wäßriges Gel mit einem Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% einer Seife, z. B. von Aminonium-Oleat.

Die Herstellung erfolgt in der Weise, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in den Träger eingemischt werden und der pH-Wert auf einen Bereich von pH = 6—10 eingestellt wird. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Haarfärbemittel 0,05 bis 30 mMol der Entwicklerkomponente und 0,05 bis 30 mMol des N-Alkyl-2-Aminophenols der Formel I pro 100 g des Oxidationsfärbemittels.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhellereffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxid-anlagerungsprodukten mit Kaliumperoxydisulfat in Betracht.

Bevorzugt wird eine Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus Oxidationsfarbstoffvorprodukten und Träger vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert in Bereichen von 6 bis 10 aufweisen.

Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15°C und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Die Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

#### Beispiele

##### Herstellung des N-Ethyl-2-amino-4,5-dimethylphenols (K4)

Zu einer Lösung von 10 g 2,5,6-Trimethylbenzoxazol in 60 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden portionsweise 7,04 g Natriumborhydrid eingetragen. 6,5 ml Eisessig in 25 ml Tetrahydrofuran wurden langsam zugetropft und die Lösung anschließend 18 Std. bei Raumtemperatur (20°C) nachgeführt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der feste Rückstand in 170 ml gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung eingetragen. Nach Extraktion mit Essigester und Aufarbeitung wurden 6,6 g Produkt erhalten.  
Hellbeige Kristalle Fp. 115—124°C

## Herstellung der Haarfärbemittel in Form einer Cremeemulsion

	Fettalkohol C <sub>12</sub> —C <sub>18</sub>	10 g
	Fettalkohol C <sub>12</sub> —C <sub>14</sub> + 2 EO-sulfat, Na-Salz (28%ig)	25 g
5	Wasser	60 g
	Entwicklerkomponente (E1—E3)	7,5 mMol
	2-Alkylaminophenol (K1—K5)	7,5 mMol
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Inhibitor)	1,0 g
10	konzentr. wässr. Ammoniak	bis pH = 9,5
	Wasser ad	100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

## Ausfärbung

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Entwicklerkomponenten E1—E3 wurden eingesetzt

E1: p-Toluyldiamin  
 30 E2: p-Aminophenol  
 E3: 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin

Als 2-Alkylaminophenol K1—K5 wurden eingesetzt

35 K1: 2-Methylaminophenol (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H)  
 K2: 2-Ethylaminophenol (R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H)  
 K3: 2-Ethylamino-4-methylphenol (R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H)  
 K4: 2-Ethylamino-4,5-dimethylphenol (R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>)  
 K5: 2-Ethylamino-4-chlorphenol (R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = Cl, R<sup>3</sup> = H)  
 40 Es wurden die folgenden Nuancen erhalten:

45

50

55

60

65

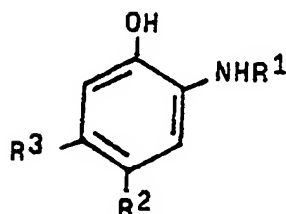
Beispiel	Entwickler	2-Alkylaminophenol	Nuance	
1	E1	K1	Graubraun	5
2	E1	K2	Grau	
3	E1	K3	Schokoladenbraun	
4	E1	K4	Dunkelbraun	
5	E1	K5	Dunkelbraun	
6	E2	K1	Somali	15
7	E2	K3	Cognacbraun	
8	E2	K4	Rotbraun	
9	E2	K5	Braun	
10	E3	K1	Lehmfärbig	25
11	E3	K2	Lehmfärbig	
12	E3	K4	Senfbraun	
13	E3	K5	Rotbraun	

35

## Patentansprüche

1. Oxidationsfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens eine Entwicklerverbindung vom Typ der primären aromatischen Amine mit einer zweiten para-ständigen Amino- oder Hydroxylgruppe oder der Aminopyrimidine und wenigstens ein N-Alkylaminophenol der Formel I

40



(I),

50

in der R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R² und R³ Wasserstoff- Alkylgruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder Chlor sind, enthalten sind.

55

2. Oxidationsfärbemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerkomponente ausgewählt ist aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol und Gemischen davon mit anderen bekannten Entwicklerkomponenten.

3. Oxidationsfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein 2-Alkylaminophenol der Formel I enthalten ist, in der R¹ eine Ethylgruppe und R² und R³ Wasserstoff- Methylgruppen oder Chlor sind.

60

4. Oxidationsfärbemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0,05 bis 30 mMol der Entwicklerkomponente und 0,05 bis 30 mMol des 2-Alkylaminophenols der Formel I pro 100 g des Oxidationsfärbemittels enthalten sind.

5. Verwendung des Oxidationsfärbemittels gemäß Anspruch 1 bis 4 zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren.

65

- L erseit -

DERWENT-ACC-NO: 1997-394732  
DERWENT-WEEK: 199737  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxidation hair dyes containing para type developers - contain N-alkyl substituted ortho:amino phenol dye precursors

INVENTOR: HOFFKES, H; MEINIGKE, B ; ROSE, D

PATENT-ASSIGNEE: HENKEL KGAA[HENK]

PRIORITY-DATE: 1996DE-1004178 (February 6, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 19604178 A1	August 7, 1997	N/A	006	A61K 007/13

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE19604178A1	N/A	1996DE-1004178	February 6, 1996

INT-CL\_(IPC): A61K007/13; D06P001/32; D06P003/08

ABSTRACTED-PUB-NO: DE19604178A

BASIC-ABSTRACT: Oxidation dye comprising precursors in a carrier - contains the following as oxidation dye precursors: (1) at least one prim. aromatic amine with a second amino or hydroxyl group in the para-position, or an aminopyrimidine, as a developer; and (2) at least one N-alkylaminophenol of formula (I). R1 = 1-4C alkyl; and R2 - R3 = H, 1-2C alkyl or Cl. The use of these dyes for dyeing keratin fibres, especially human hair, is also claimed.

USE - Wool, furs and feathers can also be dyed.

ADVANTAGE - Intensive dark to deep red-brown tones can be obtained using standard para-type developers.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

OXIDATION HAIR DYE CONTAIN PARA TYPE DEVELOP CONTAIN N ALKYL SUBSTITUTE ORTHO AMINO PHENOL DYE PRECURSOR

DERWENT-CLASS: D18 D21 E24 F06

CPI-CODES: D08-B05; E07-D12; E10-B01A4; E10-B03A; E26-A03; E26-C; F03-F02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 "01"

Fragmentation Code

G013 G015 G100 H1 H100 H101 H141 H142 H181 H401  
H441 H481 M210 M211 M240 M280 M281 M311 M320 M321  
M342 M373 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903  
M904 Q242 Q252 Q317 Q321 Q322 R023  
Markush Compounds  
199737-A1301-M

Chemical Indexing M4 "02"

Fragmentation Code

G013 G015 G100 H1 H100 H101 H141 H142 H181 H401  
H441 H481 M210 M211 M240 M280 M281 M311 M320 M321  
M342 M373 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903  
M904 Q242 Q252 Q317 Q321 Q322 R023 W003 W030 W526  
W529 W530 W541  
Markush Compounds  
199737-A1301-M

Chemical Indexing M3 "03"

Fragmentation Code

F012 F014 F015 F016 F541 F542 H1 H101 H122 H123  
L910 L999 M280 M320 M413 M510 M521 M530 M540 M782  
M903 M904 Q242 Q252 Q317 Q321 Q322 R023  
Markush Compounds  
199737-A1302-M

Chemical Indexing M4 "04"

Fragmentation Code

F012 F014 F015 F016 F541 F542 H1 H101 H122 H123  
L910 L999 M280 M320 M413 M510 M521 M530 M540 M782  
M903 M904 Q242 Q252 Q317 Q321 Q322 R023 W003 W030  
W526 W529 W530 W541  
Markush Compounds  
199737-A1302-M

Chemical Indexing M3 "05"

Fragmentation Code